

BAB II TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Tanaman *Pinus merkusii* Jungh. & De Vriese

Pinus merkusii Jungh. & De Vriese merupakan satu-satunya jenis pinus asli Indonesia. *Pinus merkusii* merupakan jenis pionir berdaun jarum yang termasuk dalam family *Pinaceae* [11]. Di Indonesia pinus terdapat di Aceh, Sumatera Utara, Sumatera Barat dan Seluruh Jawa. Di alam pinus tumbuh pada ketinggian 400-1500 meter dari permukaan laut (dpl), namun dilaporkan juga didaerah rendah (± 90 m dpl), dan pegunungan (± 2000 m dpl). Di Indonesia pinus ditanam pada daerah pegunungan bawah pada lahan terdegradasi [29]. Selain di Indonesia, pinus merkusii juga dijumpai tumbuh secara alami di Vietnam, Kamboja, Thailand, Burma, India dan Philipina [11].



Gambar 2.1 Foto tanaman dan bunga *Pinus merkusii*

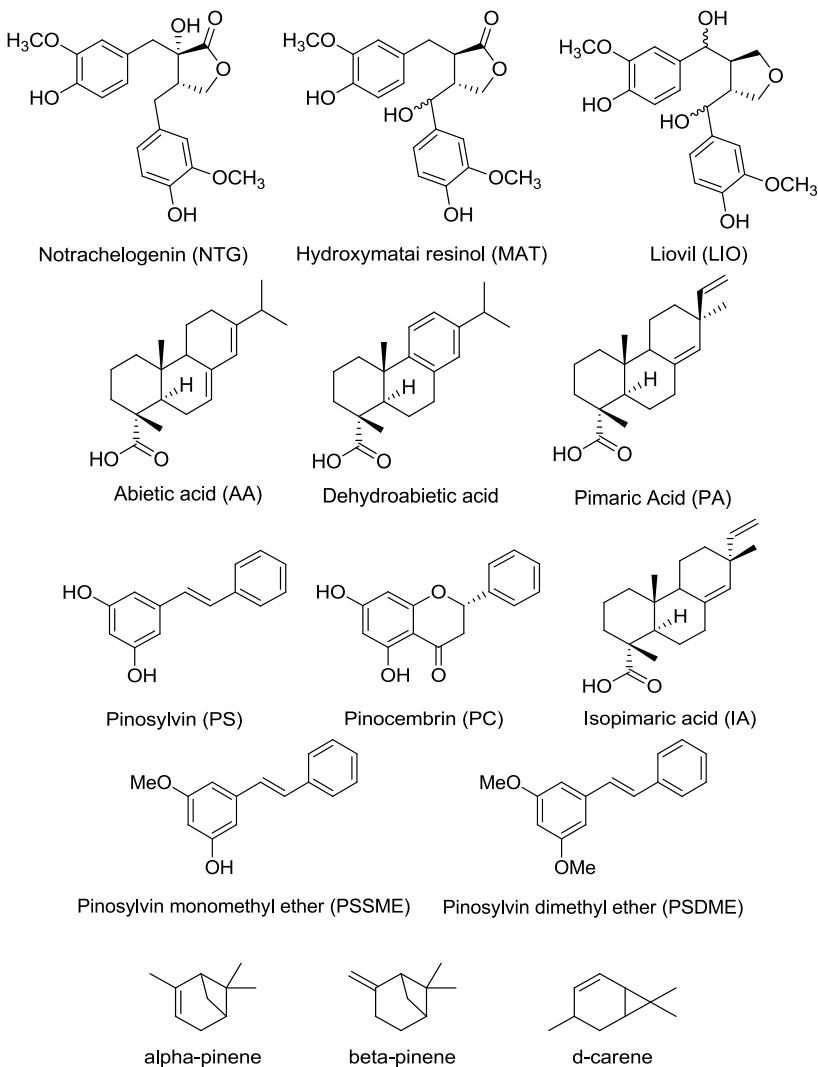
Secara ilmiah, tanaman ini diklasifikasikan menurut taksonomi tumbuhan tingkat tinggi seperti dibawah ini [30].

Kingdom	: <i>Plantae</i>	Ordo	: <i>Pinales</i>
Sub Kingdom	: <i>Tracheobionta</i>	Famili	: <i>Pinaceae</i>
Sub Divisi	: <i>Spermatophyta</i>	Genus	: <i>Pinus</i>
Divisi	: <i>Coniferophyta</i>	Spesies	: <i>Pinus merkusii</i>
Kelas	: <i>Pinopsida</i>		Jungh & de Vriese

2.2 Senyawa Penyusun *Pinus merkusii*

Beberapa referensi melaporkan bahwa tanaman *Pinus merkusii* memiliki kandungan fenolik, flavonoid, tannin dan konstituen lainnya

yang dapat digunakan dalam mengobati oksidatif, inflamasi, dan mikroba [20].



Gambar 2.2 Beberapa struktur molekul senyawa yang teridentifikasi pada tanaman *Pinus merkusii* Jungh. & De Vriese

Beberapa laporan terkait senyawa penyusun berbagai bagian dari tanaman pinus yang berhasil diisolasi melaporkan keberadaan senyawa-senyawa golongan fenolik seperti pinocembrin, pinosylvin, metoksi pynosilvin, dimetoksi pynosilvin [21,26,31]. Termasuk didalamnya laporan tersebut adalah golongan lignin seperti nortrachelogenin, hidroksi matairesinol, liovil [32], dan senyawa terpenoid seperti asam abietik, asam dehidroabietik, asam pimarik, dan asam isopimarik [21,33,34] sebagai penyusun dari bagian batang, kulit dan bunga tanaman pinus [24,25]. Sedangkan penyusun bagian volatile dari produk terpenin adalah senyawa alfa-pinena, beta-pinena dan delta-karena (**Gambar 2.2**) [18,19].

Keberadaan senyawa-senyawa diatas, khususnya senyawa golongan fenolik menjadi perhatian penting untuk dimanfaatkan lebih lanjut dalam "*green synthesis*" nanopartikel logam oksida [24,25].

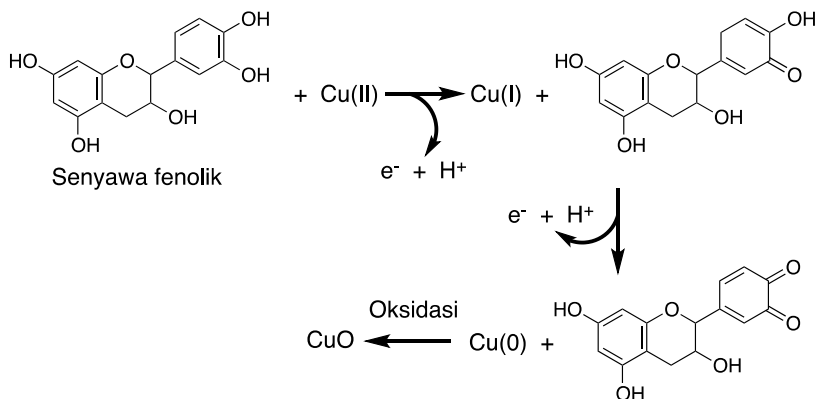
2.3 Sintesis Nanopartikel Menggunakan Ekstrak Tanaman

Secara umum, nanopartikel logam disintesis dengan menggunakan berbagai bahan kimia dan metode yang relatif mahal, misalnya menggunakan natrium borohidrida, litium alumunium hidrida. Juga menggunakan reagen berpotensi bahaya bagi lingkungan, seperti senyawa-senyawa azida. Beberapa reagen juga bersifat toksik, sehingga metode yang menggunakan reagen ini memiliki keterbatasan khususnya dalam aplikasi lebih lanjut dari produk nanopartikel [35].

Pada dekade terakhir "*green synthesis*" nanopartikel telah berkembang menjadi cabang penting dari nanoteknologi. Ini dikarenakan potensinya dalam bidang biomedis, farmasi, pembuatan magnet, katalisis reaksi, energi dan industri tinta. Nanopartikel dalam jumlah besar dapat disintesis menggunakan reagen yang ramah berasal dari tanaman. Sehingga dikatakan "*green*" [36]. Teknik-teknik untuk mendapatkan nanopartikel menggunakan reagen yang ramah seperti gula, biodegradable polimer seperti kitosan, ekstrak dari bagian tumbuhan, dan mikroorganisme berfungsi sebagai agen pereduksi dan sekaligus *capping agent* untuk mencegah agregasi hasil reduksi sehingga dapat mengontrol ukuran partikel [35,37].

Senyawa fenolik penyusun ekstrak tanaman berfungsi dalam mereduksi ion logam [38]. Disamping itu, keberadaannya juga menjaga proses agregasi senyawa hasil reduksi. Mekanisme

pembentukan nanopartikel secara skematis (**Gambar 2.3**) dijelaskan dalam pembentukan tembaga(II) oksida nanopartikel [38]. Gugus hidroksil dari senyawa fenolik mendonasikan elektron dengan melepaskan proton (H^+). Elektron ini mereduksi ion tembaga(II) menjadi tembaga(I). Donasi elektron lebih lanjut dari senyawa fenolik mereduksi tembaga(I) menjadi tembaga(0). Secara eksperimental, sisa senyawa fenolik yang mereduksi ion tembaga terstabilkan oleh system konjugasi dari ikatan rangkap dalam cincin aromatik. Pemanasan lebih lanjut dari tembaga(0) dalam suasana atmosfer yang kaya oksigen dapat mengoksidasi tembaga(0) menjadi tembaga(II) oksida atau CuO [38].



Gambar 2.3 Skema mekanisme reaksi sintesis nanopartikel tembaga oksida melalui media ekstrak tanaman menggunakan pelarut air [38]

2.4 Nanopartikel

Nanopartikel artinya partikel yang sangat kecil dengan ukuran nanometer. Definisi umum dari nanopartikel yaitu setidaknya memiliki satu dimensi dalam rentang nanometer. Memang, saat ini istilah “nano” telah hampir menggantikan istilah submikro [39]. Nanopartikel semikonduktor baru-baru ini ditemukan sebagai material yang efektif untuk fotokatalitik, photovoltaic dan aplikasi biomedis karena nanopartikel memiliki sifat yang unik dan efektif aktivitasnya [40].

Dalam beberapa tahun terakhir, berbagai macam jenis nanopartikel dengan sifat yang unik telah diproduksi dengan berbagai

metode seperti dengan metode sol-gel, emulsi, dan *green synthesis* [1,5,7,40]. Beberapa contoh nanopartikel yang menarik diantara tembaga nanopartikel untuk katalisis siklisasi [1], reduksi nitroaromatik [3], bahan dasar tinta [6], dan bahan antibakterial [24]. Nanopartikel memiliki sifat yang karakteristik dan menarik, karena luas permukaannya luas, dan mendominasi permukaan daerah yang ditempati. Sehingga efektivitas interaksi dipermukaan dengan bidang muka semakin luas. Namun, untuk mendapatkan manfaat penuh dari sifat unik ini, metode sintesis yang dikembangkan harus dirancang dan dikembangkan sesuai aplikasi yang ditargetkan [41]. Jika aplikasi dalam bidang medis dan farmasi, harus dihindari penggunaan reagen yang berpotensi meninggalkan residu toksik maupun berbahaya. Sehingga penggunaan metode yang ramah dan tidak toksik menjadi perhatian penting. Disamping itu, untuk tujuan mendapatkan ukuran nanopartikel yang spesifik juga memerlukan metode yang tepat. Khususnya untuk reaksi-reaksi katalisis membutuhkan nanopartikel dengan ukuran yang sebanding dengan panjang ikatan gugus fungsi pusat reaksi.

2.5 Nanopartikel Tembaga(II) Oksida

Tembaga(II) oksida merupakan semikonduktor oksida logam tipe-p dengan pita celah (*band gap*) yang sempit dan menunjukkan berbagai sifat fisiko kimia yang menarik [42]. Nanopartikel tembaga oksida (CuO) telah menarik perhatian, berkaitan dengan sifat dan aktivitas katalisis, elektrik, optik, fotonik. Sehingga dimanfaatkan untuk bahan aktif pada tekstil, nanofluida, dan bahan antibakteri. Namun pada dasarnya, tembaga dan senyawa kompleksnya juga telah digunakan untuk berbagai fungsi seperti dalam pemurnian air, algaesida, antibakteri dan antifouling [43].

Pemanfaatan nanopartikel tembaga sebagai katalis yang ramah semakin menjadi perhatian dalam sintesis organik. Prekursor tembaga sangat murah dan mudah diperoleh. Aplikasi dalam transformasi gugus fungsi molekul organik dikaji lebih detail dalam mengontrol stereo-, region-, chemo-, dan enantioselektivitas produk dalam beberapa reaksi organik [44]. Sehingga ukuran nanopartikel tembaga yang spesifik dan distribusi yang tidak merata menjadi perhatian penting dalam penyediaannya.

2.6 Nanopartikel Seng(II) Oksida

Seng oksida merupakan material yang bersifat semikonduktor dengan pita gap (band gap) lebar (3,37 eV), dan energi ikat eksiton yang tinggi (60 MeV). Bentuk nanopartikelnya dapat diperoleh dengan berbagai metode dengan morfologi yang bervariasi [45]. Namun demikian, nanopartikel ZnO mudah mengalami agregasi, sebagai konsekuensi dari area permukaannya besar dan energi tinggi. Untuk tujuan tertentu, diperlukan prosedur untuk meningkatkan sifat kemudahan terdispersi, yakni dengan melakukan modifikasi permukaan nanopartikel [46]. Aplikasi nanopartikel seng oksida banyak digunakan luas dalam kosmetik dan lotion tabir surya. Nanopartikel ini dapat menyerap radiasi pada panjang gelombang UV-A dan UV-B. Disamping itu, nanopartikel seng oksida dapat diaplikasikan sebagai bahan antimikroba, antikanker dan bidang pertanian [47].

Sintesis nanopartikel ZnO dapat dilakukan dengan berbagai prosedur atau metode. Diantaranya adalah melalui metode sol-gel, pengendapan homogen, penggilingan mekanik, sintesis organologam, metode dengan bantuan microwave, *spray pyrolysis*, evaporasi termal (thermal evaporation), dan *mechano-chemicals*. Beberapa metode tersebut menggunakan banyak pelarut organik dan mayoritas menggunakan bahan pereduksi yang bersifat toksik (beracun). Meskipun memiliki kereaktifan yang tinggi, namun harganya relative mahal dan kurang ramah terhadap lingkungan. Beberapa metode *green synthesis* ZnO nanopartikel dilakukan dengan menggunakan metode pendekatan biologis, atau menggunakan reagen dari bahan tumbuhan yang lebih ramah. Sehingga metode sintesis menggunakan agen biologis kemudian dikenal sebagai biosintesis nanopartikel, sedangkan metode sintesis dengan menggunakan bahan dari tumbuhan dikenal dengan *green synthesis* nanopartikel [35]. Ekstrak tanaman digunakan sebagai pereduksi dan agen *capping* untuk sintesis nanopartikel seng oksida [48].

2.7 Ultrasonikasi

Ultrasonikasi merupakan teknik pemberian gelombang ultrasonik. Gelombang ultrasonik merupakan rambatan energi dan momentum mekanik. Sehingga membutuhkan medium untuk merambat sebagai interaksi dengan molekul [49]. Gelombang

ultrasonik yang mengalir pada proses ultrasonikasi sangat efektif digunakan dalam pembentukan materi yang berukuran nano. Gelombang ultrasonik ini banyak diterapkan dalam berbagai bidang instrumentasi, kesehatan dan aplikasi lainnya. Yakni karena gelombang ultrasonik dapat menghasilkan efek kavitasi akustik. Efek kavitasi yang dapat digunakan dalam mengkondisikan proses sintesis nanopartikel dengan metode emulsi [50].

Jika reaksi dikondisikan dengan ultrasonikasi semakin lama, maka akan terjadi peningkatan efek kavitasi. Dampaknya semakin banyak partikel terdispersi menjadi partikel yang lebih kecil menjadi semakin kecil [51]. Jika waktu reaksi semakin diperlama, maka menyebabkan kerusakan droplet partikel dan menyebabkan ukuran partikel semakin kecil. Hal ini sesuai dengan penelitian yang dilakukan Budhian *et al.* bahwa meningkatnya kekuatan dan waktu ultrasonikasi dapat mengurangi diameter rata-rata nanopartikel [52].

2.8 Spektrofotometri *Fourier Transform Infrared* (FTIR)

Analisis dengan metode ini ditujukan untuk mengenali keberadaan gugus-gugus fungsi penyusun senyawa. Interaksi yang terjadi antara energi pada panjang gelombang infra merah menyebabkan molekul sampel yang dikenai secara karakteristik memberikan vibrasi atau getaran. Vibrasi ini dapat berupa uluran (stretching vibration) dari ikatan antar atom penyusun molekulnya ataupun vibrasi tekukan (bending vibration). Uluran dapat searah (simetri) dan tidak searah (asimetri). Sedangkan tekukan dapat terjadi dalam bentuk ayunan, guntingan (scissoring), kibasan, maupun pematahan (deformation). Karena gugus fungsi setiap molekul berbeda, maka setiap senyawa yang mengandung molekul penyusun akan memberikan pola vibrasi yang karakteristik [53].

Panjang gelombang pengukuran pada spektrofotometer inframerah lazimnya menggunakan variabel bilangan gelombang dengan satuan $1/\text{cm}$ atau cm^{-1} . Rentang frekuensi pengukurannya antara 4000 hingga 400 cm^{-1} . Dan gugus fungsi untuk molekul organik maupun molekul anorganik memberikan serapan untuk terjadinya vibrasi karakteristik pada rentang frekuensi bilangan gelombang tersebut [54].

Prinsip kerja spektrofotometer FTIR yaitu berdasarkan energi yang diserap oleh suatu senyawa dari sinar inframerah. Energi yang

diserap akan direkam pada berbagai frekuensi lalu diteruskan menuju interferometer. Sinar dari sampel akan diubah menjadi interferogram yang dibaca sebagai spectrum tunggal oleh *Fourier Transform* kemudian sinyal spectrum akan diteruskan ke detector dan akan terbaca pada komputer sebagai informasi bilangan gelombang dan persen transmittan (%T) [55].

Tabel. 2.1 Karakteristik puncak absorpsi gugus fungsional [56]

Frekuensi (cm ⁻¹)	Ikatan	Vibrasi	Gugus Fungsi
3500-3200 (s)	O-H	Ulur	Alkohol/Fenol
3300-2500 (m)	O-H	Ulur	Asam Karboksilat
3100-3000 (s)	C-H	Ulur	Aromatik
3100-3000 (m)	=C-H	Ulur	Alkena
3000-2850 (m)	C-H	Ulur	Alkana
2830-2695 (m)	O=C-H	Ulur	Aldehid
1760-1690 (s)	C=O	Ulur	Asam karboksilat
1680-1640 (m)	-C=C	Ulur	Alkena
1600-1585 (m)	C-C	Ulur	Aromatik
1470-1450 (m)	C-H	Tekuk	Alkana
1370-1350 (m)	C-H	Ayunan	Alkana
1335-1000 (s)	C-O	Ulur	Alkohol, asam karboksilat, ester, eter
2250-1700	M-H	Ulur	
800-600	M-H	Tekuk	

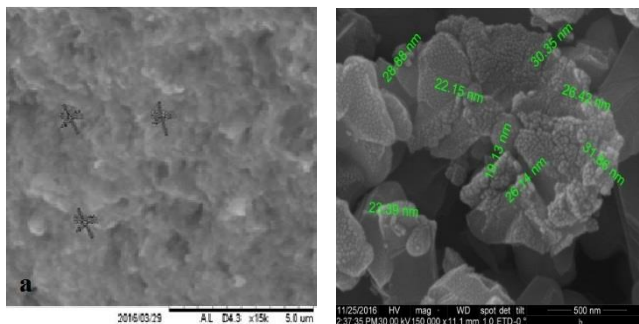
2.9 Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-Ray (SEM-EDX)

Scanning electron microscope (SEM) untuk mengamati dan mengkarakterisasi material organik heterogen dan anorganik pada skala nanometer (nm) sampai mikrometer (μm). Popularitas SEM berasal dari kemampuannya dalam memperoleh tiga dimensi seperti gambar permukaan dari suatu bahan yang memiliki rentang sangat luas. Penggunaan utama dari SEM adalah untuk mendapatkan topografi di kisaran perbesaran 10-10.000 kali [57].

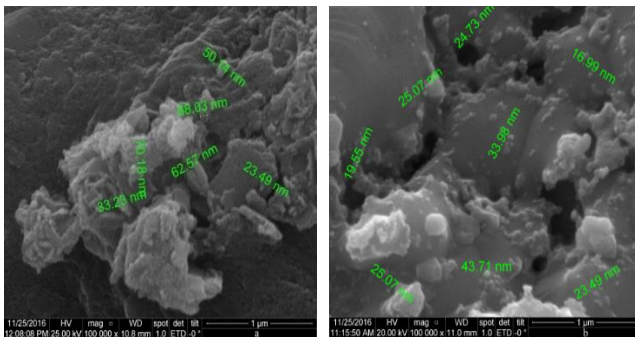
Pada SEM, daerah yang akan diperiksa akan dianalisis dengan cara disinari electron yang terfokus dimana yang dapat menyapu dalam raster ke permukaan specimen untuk membentuk gambar atau

statis dalam mendapatkan analisis pada salah satu posisi. Jenis sinyal yang dihasilkan dari interaksi berkas elektron dengan sampel termasuk electron sekunder, electron backscattered, karakteristik X-ray, dan foton lainnya dengan berbagai energy. Sinyal ini diperoleh dari volume emisi spesifik dari sampel dan dapat digunakan untuk memeriksa karakteristik lainnya pada sampel (topografi area, kristalografi, komposisi dan lainnya). Emisi elektron sekunder terbatas pada volume yang sangat kecil dekat daerah beam impact untuk memilih energi tertentu dari berkas, hal ini memungkinkan gambar yang akan diperoleh pada resolusi yang mendekati ukuran berkas electron yang terfokus [57].

SEM-EDX (*Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-ray*) merupakan bagian dari pengembangan SEM yang digabungkan dengan EDX. Sistem EDX bekerja secara terintegrasi dengan SEM dan tidak dapat dioperasikan sendiri tanpa SEM. SEM-EDX memberikan informasi berupa gambaran permukaan dari suatu material dengan resolusi yang sangat tinggi serta menampilkan komponen penyusun dari suatu sampel baik secara kuantitatif maupun kualitatif [58]. Berikut adalah gambar hasil SEM nanopartikel tembaga oksida [24,25].



Gambar 2.4 Hasil SEM nanopartikel tembaga oksida (a) sebelum kalsinasi (100 °C) dan (b) setelah kalsinasi (800 °C), perbesaran 15000x (kiri) dan 1500000x (kanan) [24,25].

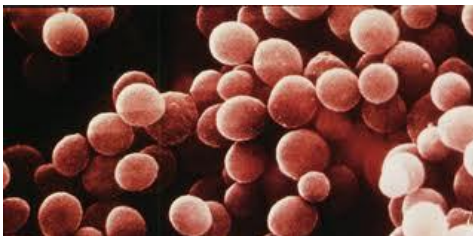


Gambar 2.5 Hasil SEM nanopartikel seng oksida (a) sebelum kalsinasi (100 °C) dan (b) setelah kalsinasi (800 °C), perbesaran 150000x [24,25].

2.10 *Staphylococcus aureus*

Staphylococcus aureus merupakan bakteri gram positif berbentuk bulat berdiameter 0,7-1,2 µm dimana tersusun dalam kelompok yang tidak teratur seperti buah anggur, fakultatif anaerob, tidak membentuk spora dan tidak bergerak [59]. Dinding sel *Staphylococcus aureus* merupakan pelindung yang baik dimana relative amorf yaitu tebalnya sekitar 20-40 nm. Dibawah dinding sel terdapat sitoplasma yang tertutup membran sitoplasma [60].

Bakteri ini dapat tumbuh dengan baik dan mampu memfermentasi mannitol pada media *mannitol salt agar*. Koloni *Staphylococcus aureus* berwarna kuning emas dan kemampuan memfermentasi mannitol terlihat dari perubahan warna media menjadi kuning. Hal tersebut merupakan ciri khas yang membedakan *Staphylococcus aureus* dengan *Staphylococcus epidermidis* [60].



Gambar 2.6 Bakteri *Staphylococcus aureus* [61].

Staphylococcus aureus merupakan salah satu bakteri utama yang menyebabkan penyakit pada manusia melalui makanan. Enterotoksin yang diproduksi oleh *Staphylococcus aureus* merupakan penyebab umum dari keracunan makanan, pneumonia, dan infeksi. *Staphylococcus aureus* menghasilkan staphylococcal enterotoksin (SES) dalam makanan sehingga dapat terkontaminasi, hal ini dapat menginduksi gejala yang parah termasuk muntah dan demam tinggi dengan atau tanpa adanya gejala mual maupun diare [62].

2.11 Uji Aktivitas Antibakteri

Uji aktivitas antibakteri merupakan metode pengujian yang dilakukan untuk mengetahui kemampuan suatu bahan dalam menghambat pertumbuhan bakteri [63]. Pengukuran aktivitas antibakteri dapat dilakukan dengan dua metode yaitu metode difusi dan metode pengenceran. Pada metode difusi dapat dilakukan dengan tiga cara yaitu metode silinder, lubang dan cakram. Pada penelitian ini digunakan metode cakram dimana pada metode ini cakram yang telah direndam larutan uji diletakkan diatas media padat yang telah diinokulasi dengan bakteri. Setelah diinkubasi, pertumbuhan bakteri dapat diamati untuk melihat ada tidaknya daerah hambatan disekeliling cakram [64]. Keuntungan menggunakan metode cakram yaitu jumlah larutan zat yang terserap dapat diatur sesuai dengan kapasitas cakram, selain itu juga tergantung dari diameter serta ketebalan cakram [63].